

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ЖЕЛЕЗОМ И ГАЗАМИ ВОЗДУХА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

В.Ф. Мазанко¹⁾, Д.С. Герцрикен¹⁾, В.М. Миронов²⁾, Д.В. Миронов²⁾, П.В. Перетятку³⁾

¹⁾Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,

бул. Вернадского, №36, Киев, 01680, Украина, dina_izotop@mail.ru

²⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия,

ул. Учебная, 2, п. Усть-Кинельский Самарской обл., 446442, Россия, dvonorim@mail.ru

³⁾Педагогический университет им. А.Рыссы,

ул. Пушкина, 38, Бельцы, 3100, Молдова, pavel.pereteatcu@gmail.com

С помощью ряда современных методов физико-химического анализа изучено проникновение газов воздуха и атомов железа из анода и среды, содержащей порошок железа, в алюминий. Определены распределение атомов и фазовый состав после электроискрового легирования. Показано, что использование сред с порошковым железом в процессе ЭИЛ позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства.

Введение

В равновесных условиях растворимость газов воздуха в алюминии в твердой фазе пренебрежимо мала: $3 \cdot 10^{-8}$ % O, $1 \cdot 10^{-11}$ % N, $\sim 10^{-19}$ % Ar [1], и твердые растворы данных элементов в алюминии практически не существуют. Образование нитрида алюминия особенно при низких температурах также затруднено. Взаимодействие с кислородом без нагрева также практически неосуществимо иначе, чем с помощью медленного диффузионного переноса атомов кислорода через тонкий до 20 мкм плотный слой оксида Al_2O_3 .

Основная часть

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку Элитрон-22, состоящую из генератора импульсных токов и блока нагружений [2]. Применяли аноды из Al и Fe.

Как показали проведенные эксперименты, в условиях искровых разрядов с энергией 6.4 Дж и величиной межэлектродного промежутка 0.5 мм, а анод и катод (образец) изготовлены из алюминия АВ 000, при взаимодействии алюминия с воздухом возникает оксид Al_2O_3 , нитрид AlN и твердые растворы газов воздуха в алюминии с ГЦК решеткой и параметром a , увеличившемся на 0.0039 нм. Также сохраняется симметрия фаз внедрения. У кристаллической решетки нитрида алюминия, образовавшегося при ЭИЛ, структура вюрцита (ZnO , или H3 по классификации [3]), отличающейся от ГПУ-решетки типа H1 только наличием дополнительных линий на больших углах. Параметры решетки составляют $a = 0.31112$ нм и $c = 0.49755$ нм, что несколько выше данных, полученных при исследовании взаимодействия алюминия с азотом в равновесных условиях. Возможно, это связано с избытком азота, но также не исключено, что в нитриде растворились другие элементы внедрения. В оксиде алюминия $\alpha-Al_2O_3$ тоже нарушается стехиометрическое соотношение компонентов при сохранении симметрии ромбоэдрической кристаллической структуры, и параметр a на 0.00008 нм больше, угол α имеет практически то же значение $55^\circ 16'$ ($55^\circ 17'$ в

равновесных условиях [3]). Также есть незначительное количество пор, содержащих аргон, размером ~ 1 мкм. Что же касается карбида алюминия Al_4C_3 , то его рефлексы не обнаружены, очевидно, в связи с его малым содержанием в атмосфере. Следует отметить, что, как показано в [4], при взаимодействии молибдена с газами воздуха также не возникают карбиды.

Подобно тому, что наблюдалось на парах Mo-Fe, Cu-Fe [4], увеличение энергии разряда при взаимодействии на воздухе алюминия с другим металлом, в данном случае с железом, приводит к росту протяженности формирующегося покрытия и диффузионной зоны между покрытием и подложкой. При значениях W 0.3, 0.9, 3.1, 6.4 Дж протяженность зоны миграции железа в алюминий составляет соответственно 40, 55, 80, 120 мкм (рис. 1). Содержание железа в алюминии возрастает в 1,5 раза и доходит до 60% ат.

Отметим, что форма концентрационных профилей распределения и глубины проникновения изотопов ^{55}Fe и ^{26}Al совпадает таковыми для стабильных изотопов, полученными микрорентгеноспектральным методом.

Изменяется и фазовый состав диффузионной зоны. С ростом энергии разряда появляются новые фазовые составляющие. Если при 0.3 и 0.9 Дж возникает только твердый раствор железа в алюминии, то при 3.1 Дж начинается упорядочение, и возникают следы фазы с кубической структурой типа K23 по классификации [3], предположительно, Fe_3Al , поскольку на рентгенограммах присутствуют слабые линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220) и (400), т.е. рефлексы с наибольшей интенсивностью при съемках в Co-излучении. Расположены они, однако, на больших углах, что означает избыток железа в данном соединении. При 6.4 Дж также происходит упорядочение, и образуются интерметаллические соединения Fe_3Al и $FeAl$ (типа CsCl, или K3 [3]), которые отличаются от стехиометрического состава соответствующих равновесных фаз, примерно $Fe_{3+x}Al_{1-x}$ и $Fe_{1+x}Al_{1-x}$.

Что же касается фаз внедрения: оксидов и нитридов железа и алюминия с той же симметрией, что и в равновесных условиях, но с



Рис. 1. Концентрационные кривые распределения железа (а, в) и алюминия (б, г) в покрытии после ЭИЛ с энергией разряда 0.3 Дж (а, в) и 6,4 (б, г).

нарушенной стехиометрией, то они образуются при всех значениях энергии разряда. Отметим, что помимо образования оксида алюминия за счет кислорода, поступающего в алюминий из воздуха при формировании железного покрытия, происходит также распад исходной окисной пленки на алюминий под действием искровых разрядов. Высвободившиеся атомы кислорода мигрируют в железо, и, таким образом, в железе возникают встречные потоки кислорода, при этом минимальное содержание находится на расстоянии от поверхности ~ 25, 35, 60 и 95 мкм в зависимости от энергии.

Рассмотрим, какие изменения вносит наличие в воздушной среде порошка железа с размером частинок 60 – 100 мкм в особенности фазообразования, формирования профиля распределения атомов легирующей примеси, глубины проникновения и подвижности атомов.

Для введения частичек железа в межэлектродное пространство применялось специальное устройство, представляющее собой контейнер с порошком и подведенную к железному аноду трубку с внутренним диаметром 1 мм, через которую под давлением $1.5 \cdot 10^5$ Па непрерывно подавалась струя порошка в промежуток между анодом и катодом. Энергия единичного искрового разряда составляла 0.3, 0.9, 3.14 и 6.4 Дж.

Исследования, проведенные методом мессбауэровской конверсионной спектроскопии поверхности образца (рис. 2), показали, что спектр представляет собой суперпозицию компонент, соответствующих парамагнитному окислу железа слабой интенсивности и интенсивной уширенной линии твердого раствора железа в алюминии в неизвестных соотношениях между металлами.

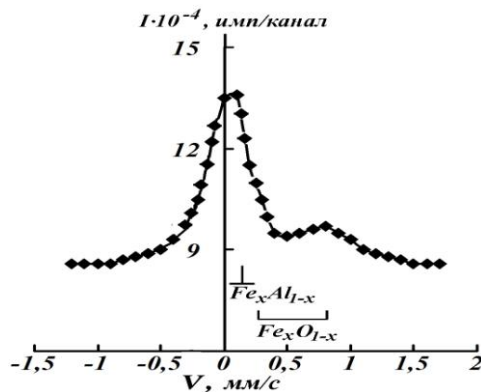


Рис. 2. Мессбауэровский электронный спектр образца алюминия после ЭИЛ порошком железа, $W = 0.3$ Дж, $t = 2$ мин/см², $l_{\text{МЭП}} = 2$ мм.

Поскольку, как уже отмечалось ранее, единственный парамагнитный окисел в данной системе – это FeO, следовательно, образуется именно он, но с избытком или недостатком кислорода. Фазовый переход из FeO в Fe₃O₄ не происходит из-за сверхбыстрого охлаждения, по сути закалки. Действительно рентгеноструктурный анализ подтвердил, что при обработке по этому режиму образуется данный оксид железа с ГЦК-решеткой типа NaCl (вюстит, или K5 по классификации [3]) и параметром a , равным 0.43111 нм, что означает

сохранение стехиометрического соотношения 1:1. Что же касается твердого раствора внедрения кислорода в α -Fe, то, как известно, содержание кислорода в равновесных условиях не превышает 10^{-5} % ат. Импульсное воздействие всегда увеличивает растворимость практически нерастворимых веществ [5], и можно полагать, что рост параметра ОЦК решетки α -Fe вызван растворением в ней атомов кислорода. Однако одновременно с кислородом растворяются и другие компоненты воздуха [6], и поэтому невозможно оценить вклад кислорода в изменение параметра решетки твердого раствора внедрения.

Отметим, что помещение железных порошков в сжиженный воздух при сохранении вышеуказанного режима обработки приводит к увеличению содержания кислорода в оксиде, а также к фазовому переходу из кубической в ромбоэдрическую решетку, происходящему при ~ 200 К [1]. Параметры решетки составляют $a = 0.30210$ нм, $\alpha = 59^\circ 59,5'$.

В связи с высокой растворимостью алюминия в железе, доходящей даже в равновесных условиях почти до 16 – 19 %, в данных условиях нагружения происходит интенсивный перенос атомов алюминия на поверхность формирующегося железного покрытия даже при энергии 0.3 Дж, вследствие чего на поверхности появляется твердый раствор алюминия в железе, о чем свидетельствует центральный пик на Мессбауэровском спектре. Однако при этой энергии не наблюдается образования интерметаллидных фаз, очевидно из-за недостаточной концентрации в твердом растворе. Судя по рентгеноструктурным исследованиям, интерметаллиды отсутствуют не только на поверхности, но и на середине диффузионной зоны и даже в зоне контакта железа и алюминия.

Изучение влияния энергии разряда на фазовый состав и протяженность формирующегося покрытия и диффузионной зоны показало, что наличие железного порошка в воздушной среде приводит к большему эффекту, чем обработка по тем же режимам при использовании только железного анода (табл. 1).

Таблица 1. Подвижность атомов* и фазовый состав покрытия и диффузионной зоны.

| W, Дж | 0,3 | 0,9 | 3,1 | 6,4 |
|---|---|---|--|--|
| $X^{Fe \times Al}$, мкм | 50 | 75 | 120 | 150 |
| $X^{Al \times Fe}$, мкм | 60 | 85 | 140 | 170 |
| $D^{Fe \times Al}$, см ² /с | $6.7 \cdot 10^{-8}$ | $2.3 \cdot 10^{-7}$ | $6.1 \cdot 10^{-7}$ | $9.4 \cdot 10^{-7}$ |
| $D^{Al \times Fe}$, см ² /с | $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $2.7 \cdot 10^{-7}$ | $8.2 \cdot 10^{-7}$ | $1.2 \cdot 10^{-6}$ |
| Фазы | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ | α -Fe, α -Al, Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, FeAl | α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, FeAl |

*При расчете коэффициентов диффузии не учитывалось содержание каждого металла в оксидах, нитридах и интерметаллических соединениях.

Заключение

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение порошков в процессе создания покрытий на металлах и сплавах позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые характеристики.

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. / Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 991 с. (т. 1.); 1997. 1023 с. (т. 2.); 2001. – 872 с. (т. 3, кн.1.).
2. Верхотуров А.Д. Технология ЭИП металлических поверхностей. Киев: Техника, 1982. 181 с.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Физматгиз, 1964. 864 с.
4. Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф., Чао Шенжу, Чжан Цзенью, Миронов Д.В., Миронов В.М. // Сборник материалов Международного симпозиума "Актуальные проблемы прочности". Витебск. Беларусь. 27 сентября - 1 октября 2010 г. Ч. 2. 164-167.
5. Мазанко В.Ф., Покоев А.В., Миронов В.М. Герцикен Д.С., Миронов Д.В., Степанов Д.И., Луценко Г.В. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, т. 1. М.: Машиностроение, 2006. 330 с.
6. Мазанко В.Ф., Герцикен Д.С., Бобырь С.А., Миронов В.М., Миронов Д.В. Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах. Киев: Наукова Думка, 2014. 192 с.

REACTING ALUMINUM WITH IRON AND AIR GASES ELECTRO-SPARK ALLOYING

V.F. Mazanko¹⁾, D.S. Gertsriken¹⁾, D.V. Mironov²⁾, V.M. Mironov²⁾, P.V. Pereteatcu³⁾

¹⁾The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky avenue, 36, Kiev-142, 01680, Ukraine, dina_izotop@mail.ru¹⁾

²⁾Samarsky State Agricultural Academy,

Uchebnaya avenue, 2, Ust-Kinelsky village by the Samara province, 446442, Russia, dvonorim@mail.ru

³⁾Pedagogical university A. Russo,

Pushkin avenue, 38, Belts, 3100, Moldova, pavel.pereteatcu@gmail.com)

The penetration of air gases and of the iron atoms from the anode and the media containing iron powder, in aluminum, was studied by a number of modern methods of physical and chemical analysis (X-ray diffraction, X-ray microanalysis, Mössbauer conversion spectroscopy and other methods). The distribution of the atoms and the phase composition after the electric spark was determined at different discharge energy. It is shown that the use of media with iron powder in the process of ESA allows you to give the near-surface layers of the new properties and affect the thickness of formed layers.